

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005204 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 55/00 (2006.01) H01M 8/12 (2016.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 8/1246 (2016.01)
H01M 4/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023436

(22) 国際出願日: 2024年6月27日(27.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-108872 2023年6月30日(30.06.2023) JP

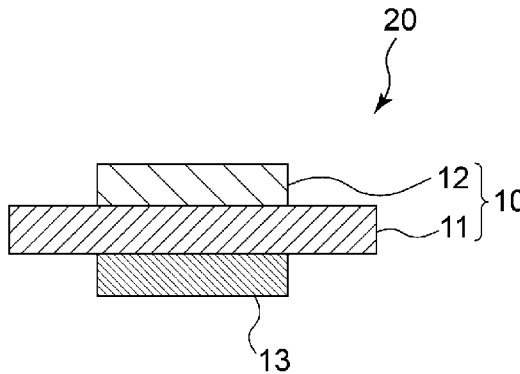
(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).
国立大学法人九州大学 (KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY COR-

PORATION) [JP/JP]; 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 Fukuoka (JP).

(72) 発明者: 呉羽 美紀 (KUREHA, Miki); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 小森 優也 (KOMORI, Yuya); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 井手 慎吾 (IDE, Shingo); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 渡邊 賢 (WATANABE, Ken); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 島ノ江 憲剛 (SHIMANOE, Kengo); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 末松 昂一 (SUEMATSU, Koichi); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 奥田 龍之介 (OKUDA, Ryunosuke); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学

(54) Title: OXIDE AND SOLID ELECTROLYTE ASSEMBLY CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 酸化物及びこれを有する固体電解質接合体



(57) Abstract: This oxide has a perovskite crystal structure. The oxide is represented by the formula $A_a B_b C_{1c} D_d O_{3-\delta}$. A represents a group 3 element. B represents a group 2 element. C represents an element selected from among group 8 elements and group 9 elements. D represents an element selected from among a platinum group element and gold. a represents a number of 0.10-1.10. b represents a number of 0-0.90. c represents a number of 0.40-1.10. d represents a number of 0.15-0.40. The value of a+b is 0.80-1.20. The value of c+d is 0.80-1.20.

(57) 要約: 本発明の酸化物はペロブスカイト型結晶構造を有する。酸化物は $A_a B_b C_{1c} D_d O_{3-\delta}$ で表される。Aは第3族元素を表す。Bは第2族元素を表す。Cは第8族元素及び第9族元素から選択される元素を表す。Dは白金族元素及び金から選択される元素を表す。aは、0.10以上1.10以下の数を表す。bは、0以上0.90以下の数を表す。cは、0.40以上1.10以下の数を表す。dは、0.15以上0.40以下の数を表す。a+bは、0.80以上1.20以下である。c+dは、0.80以上1.20以下である。

[続葉有]

内 Fukuoka (JP). 内藤 康太郎(NAITO, Kotaro);
〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国立
大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人翔和国際特許
事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT
FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁
目 1 2 番 1 0 号 H F 溜池ビルディ
ング2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：酸化物及びこれを有する固体電解質接合体

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物及びこれを有する固体電解質接合体に関する。

背景技術

[0002] 近年、持続可能な社会の実現に向けて、クリーンなエネルギーを普及させるために燃料電池の開発が盛んであり、また、すべての人に健康と福祉を届けるため、各種のセンサの開発が進められている。このような中で、酸素センサや固体酸化物形燃料電池のデバイスは、消費電力の観点から低温作動化や更なる高性能化がより強く求められるようになってきた。電子と酸化物イオンが両方伝導する酸化物を前記デバイスの電極として用いた場合、電極表面で酸素分子の解離が生じ得るので、白金金属電極に比べて反応場を大幅に増やすことができる。したがって前記酸化物は、デバイスの低温作動化・高性能化を実現する材料として期待されている。

[0003] 例えば特許文献1には、 $\text{LaMn}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$ など、ペロブスカイト型酸化物中の元素を貴金属で置換した酸化物を空気電池のガス拡散電極として用いることが記載されている。

[0004] 非特許文献1では、中温固体酸化物形燃料電池の電極に用いるペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ におけるBサイトの鉄の一部を白金又はルテニウムで置換することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-049304号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：ACS Applied Energy Materials 2022, 5, 2918-2928

発明の概要

[0007] 固体酸化物形燃料電池の電極として従来用いられているペロブスカイト型

酸化物は白金よりも電極活性に優れるものの、600℃以下での活性は十分とは言えない。

また特許文献1及び非特許文献1に記載の酸化物は、他の酸化物よりも比較的高い酸化物イオン伝導性を示すものの、デバイス全体の抵抗に占める該酸化物に由来する抵抗が大きく、酸化物イオン伝導率及び電子伝導率は不十分である。

したがって本発明の課題は、600℃以下の比較的低温での酸化物イオン伝導性の向上と、電子伝導率の向上による電極活性に優れた酸化物を提供することにある。

[0008] 本発明は、式： $A_a B_b C_c D_d O_{3-\delta}$

(式中、Aは第3族元素を表し、

Bは第2族元素を表し、

Cは第8族元素及び第9族元素から選択される元素を表し、

Dは白金族元素及び金から選択される元素を表し、

aは、0.10以上1.10以下の数を表し、

bは、0以上0.90以下の数を表し、

cは、0.40以上1.10以下の数を表し、

dは、0.15以上0.40以下の数を表し、

a + bは、0.80以上1.20以下であり、

c + dは、0.80以上1.20以下であり、

δ は、A、B、C、D及びOの価数及び量に起因して生じる端数である。)

で表され、ペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物を提供するものである。

[0009] 更に本発明は、前記酸化物からなる層と、固体電解質の層とが接合される固体電解質接合体を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明の酸化物からなる電極を備えたデバイスの一実施形態を

示す、厚み方向に沿う断面の模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の酸化物は、ペロブスカイト型結晶構造を有するものである。本発明の酸化物は好ましくは酸化物イオン伝導性を有している。ペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物は一般に式 $M^I M^{II} O_3$ （以下「式（１）」ともいう。）で表される組成を有する。本発明の酸化物は、式（１）で表される組成式において M^I サイトが第３族元素及び第２族元素から選択される少なくとも一種の元素であることが、低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導率を高める観点から好ましい。

一方、本発明の酸化物は、式（１）で表される組成式において M^{II} サイトが、第８族元素及び第９族元素から選択される少なくとも一種の元素を少なくとも含んでいることが好ましい。 M^{II} サイトは更に白金族元素及び金から選択される少なくとも一種の元素を少なくとも含んでいることも好ましい。これによっても低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導率が高まる。

[0012] 式（１）で表される組成式において、 M^I サイトに位置する第３族元素としては、例えばランタノイド系元素、アクチノイド系元素、スカンジウム及びイットリウムが挙げられる。これらの元素は一種を単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの元素のうち、低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導性が高まる観点から、ランタノイド系元素、スカンジウム及びイットリウムが好ましく用いられる。

ランタノイド系元素としては、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム及びサマリウムなどが挙げられる。

特に第３族元素としてランタン、プラセオジウム、ネオジウム及びサマリウムを用いることが、低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導性が一層高まる観点から好ましい。

[0013] M^I サイトに位置する第２族元素としては、ベリリウム、マグネシウム、カ

ルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムが挙げられる。これらの元素は一種を単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組み合わせ用いてもよい。

特に第2族元素としてストロンチウム、バリウム及びカルシウムを用いることが、低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導率が一層高まる観点から好ましい。この利点を一層顕著にする観点から、第2族元素としてストロンチウム又はバリウムを用いることが好ましい。

[0014] M^Iサイトに位置する元素は、第3族元素のみであってもよく、第2族元素のみであってもよく、あるいは第3族元素及び第2族元素の双方であってもよい。特に、M^Iサイトに位置する元素は、少なくとも一種の第3族元素及び少なくとも一種の第2族元素であることが好ましい。特に、M^Iサイトに位置する元素が第3族元素であるランタン及び第2族元素であるバリウムである場合には、本発明の酸化物の格子定数が大きくなる点から好ましい。本発明の酸化物の格子定数が大きくなることは、酸化物イオンの拡散が良好になる点から有利である。

M^Iサイトの一部に第3族元素及び／又は第2族元素が位置しているか否かは、X線回折法によって確認することができる。

[0015] 式(1)で表される組成式において、M^{II}サイトに位置する第8族元素としては、例えば鉄、ルテニウム及びオスミウムが挙げられる。これらの元素は一種を単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの元素のうち、低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導性が高まる観点から、鉄及びルテニウムを用いることが好ましい。

[0016] M^{II}サイトに位置する第9族元素としては、例えばコバルト、ロジウム及びイリジウムが挙げられる。これらの元素は一種を単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの元素のうち、低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導性が高まる観点から、コバルトを用いることが好ましい。

[0017] M^{II} サイトに位置する元素は、第8族元素のみであってもよく、第9族元素のみであってもよく、あるいは第8族元素及び第9族元素の双方であってもよい。特に、 M^{II} サイトに位置する元素は、少なくとも一種の第8族元素及び少なくとも一種の第9族元素であることが好ましい。 M^{II} サイトの一部に第8族元素及び／又は第9族元素が位置しているか否かは、ICP発光分光分析法、エネルギー分散型X線分光法（EDS）、又は電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）によって確認することができる。

[0018] M^{II} サイトには、上述のとおり、白金族元素及び金から選択される少なくとも一種の元素が位置していることも好ましい。これによって、低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導性が高まる。この理由は、第8族元素及び第9族元素よりもイオン半径が大きな元素である白金族元素又は金が、 M^{II} サイトに位置する第8族元素及び／又は第9族元素の一部を置換することで、本発明の酸化物の格子定数が大きくなるからであると本発明者は考えている。本発明の酸化物の格子定数が大きくなることは、上述のとおり、酸化物イオンの拡散が良好になる点から有利である。

白金族元素としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金が挙げられる。これらの元素は一種を単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、少なくとも一種の白金族元素と金とを組み合わせ用いてもよい。

以上の元素のうち、低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導性が一層高まる観点から、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムを用いることが好ましい。

[0019] M^{II} サイトの一部に白金族元素及び／又は金が位置しているか否かは、X線回折法、エネルギー分散型X線分光法（EDS）、又は電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）によって確認することができる。

[0020] 式 $M^I M^{II} O_3$ （式（1））で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する本発明の酸化物は、式 $A_a B_b C_c D_d O_{3-\delta}$ （以下「式（2）」ともいう。）で表されることが好ましい。式中、Aは第3族元素を表す。Bは第2族元素を

表す。Cは第8族元素及び第9族元素から選択される元素を表す。Dは白金族元素及び金から選択される元素を表す。aは、0.10以上1.10以下の数を表す。bは、0以上0.90以下の数を表す。cは、0.40以上1.10以下の数を表す。dは、0.15以上0.40以下の数を表す。 δ は、A、B、C、D及びOの価数及び量に起因して生じる端数である。a+bは、0.80以上1.20であり、c+dは、0.80以上1.20である。本発明の酸化物が式(2)で表される組成式を有することで、該酸化物は低温での酸化物イオン伝導性、及び電子伝導性が一層高まる。

[0021] 式(2)中、aの好ましい範囲は、低温での酸化物イオン伝導性と電子伝導性が一層高まる観点から0.20以上1.05以下であり、更に好ましい範囲は0.20以上0.90以下であり、一層好ましい範囲は0.40以上0.85以下であり、更に一層好ましい範囲は0.40以上0.70以下である。

同様の観点から、式(2)中、bの好ましい範囲は0.10以上0.60以下であり、更に好ましい範囲は0.20以上0.40以下である。

同様の観点から、式(2)中、cの好ましい範囲は0.50以上1.00以下であり、更に好ましい範囲は0.6以上0.9以下である。

同様の観点から、式(2)中、dの好ましい範囲は0.20以上0.35以下であり、一層好ましい範囲は0.25以上0.30以下である。

同様の観点から、式(2)中、a+bの好ましい範囲は0.85以上1.15以下であり、更に好ましい範囲は0.90以上1.10以下である。

更に同様の観点から、式(2)中、c+dの好ましい範囲は0.85以上1.15以下であり、更に好ましい範囲は0.90以上1.10以下である。

[0022] 式(2)において、Aで表される第3族元素はランタンであることが好ましい。Bで表される第2族元素はストロンチウム又はバリウムであることが好ましい。Cで表される第8族元素及び／又は第9族元素は、コバルト及び鉄であることが好ましい。Dで表される元素は白金であることが好ましい。

式（２）で表される酸化物がこれらの元素から構成されていることで、低温での酸化物イオン伝導性、電子伝導性が更に一層高まる。

[0023] 式（２）で表される酸化物において、各元素の割合は、エネルギー分散型 X 線分光法（EDS）や電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）、ICP 発光分光分析法によって測定できる。

[0024] 式（２）で表される酸化物において、最も好ましいものは式 $\text{La}_{x1}\text{Sr}_{x2}\text{Co}_{x3}\text{Fe}_{x4}\text{Pt}_{x5}\text{O}_{3-\delta}$ （以下「式（３）」ともいう。）及び式 $\text{La}_{x1}\text{Ba}_{x2}\text{Co}_{x3}\text{Fe}_{x4}\text{Pt}_{x5}\text{O}_{3-\delta}$ （以下「式（４）」ともいう。）で表されるものである。

式（３）及び式（４）中、 $x1$ は 0.10 以上 1.10 以下の数を表し、好ましくは 0.20 以上 1.05 以下であり、更に好ましくは 0.20 以上 0.90 以下であり、更に一層好ましくは 0.40 以上 0.70 以下である。

$x2$ は 0.00 以上 0.90 以下の数を表し、好ましくは 0.10 以上 0.60 以下であり、更に好ましくは 0.20 以上 0.40 以下である。

$x3$ は 0.05 以上 1.05 以下の数を表し、好ましくは 0.10 以上 1.00 以下であり、更に好ましくは 0.20 以上 0.90 以下であり、更に一層好ましくは 0.25 以上 0.60 以下である。

$x4$ は 0.05 以上 1.05 以下の数を表し、好ましくは 0.10 以上 1.00 以下であり、更に好ましくは 0.20 以上 0.90 以下であり、更に一層好ましくは 0.25 以上 0.50 以下である。

$x5$ は 0.15 超 0.40 以下の数を表し、好ましくは 0.16 以上 0.35 以下であり、更に好ましくは 0.20 以上 0.35 以下である。

$x3 + x4$ は 0.40 以上 1.10 以下であり、好ましくは 0.50 以上 1.0 以下であり、更に好ましくは 0.60 以上 0.90 以下であり、更に一層好ましくは 0.60 以上 0.85 以下である。

$x3 / x4$ は 0.10 以上 9.0 以下であり、好ましくは 0.15 以上 5.0 以下であり、更に好ましくは 0.20 以上 3.0 以下であり、更に一層

好ましくは0.20以上1.18以下であり、特に好ましくは1.00以上2.00以下である。

[0025] 本発明の酸化物は酸化物イオン伝導性と電子伝導性が高いものである。具体的には固体電解質の各面に電極を形成し電極間に0.5Vの直流電圧を印加して得られる電流密度が大気中、600℃において、好ましくは170mA/cm²以上、更に好ましくは180mA/cm²以上、一層好ましくは185mA/cm²以上という高伝導性を有するものである。

固体電解質の各面に電極を形成する方法及び電極の材質については、後述する実施例において説明する。

[0026] 本発明の酸化物は例えば粉末であり得る。あるいは本発明の酸化物は、粉末を成形して焼成してなる焼結体であり得る。本発明の酸化物が粉末である場合、その平均粒子径は、酸化物イオン伝導性を高める観点から1000nm以下であることが好ましく、中でも600nm以下、その中でも300nm以下、更にその中でも200nm以下であることがより一層好ましい。

また、酸化物の平均粒子径は、1nm以上であることが好ましく、中でも2nm以上、その中でも3nm以上であることがより一層好ましい。

平均粒子径は、走査型電子顕微鏡観察によって得られた粒子の画像と、公知の画像解析ソフトウェアを用いて算出できる。例えば1000～100000倍で任意に選んだ10個の粒子を観察することで粒子の輪郭を判別し、必要に応じてコントラストの強調や輪郭に沿った線の描画等の加工を施した後、画像解析を行うことによって平均粒子径を算出できる。

[0027] 本発明の酸化物は、機械的なエネルギーによって粒子を微細化するブレイクダウン法や、原子や分子の集合体の成長を化学反応で制御するビルドアップ法によって得ることができる。電気抵抗を低下させる観点から、ビルドアップ法を採用することが好ましい。ビルドアップ法は微細な粒子を得やすく、且つ、粒子間の接触面積を大きくできるので、電気抵抗を低下させることが容易である。具体的には、例えば次に述べる方法で得ることができる。

目的のペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物の組成に応じて化学量論

比で混合した各金属の酢酸塩又は硝酸塩と、D L－リンゴ酸とをイオン交換水に溶解させ、攪拌しながらアンモニア水を添加してp H 4～7程度に調整する。その後約350℃で溶液を蒸発させ、得られた粉末を乳鉢で粉砕する。このようにして得られた粉末を空气中800～1000℃で2～7時間仮焼成し、再度粉砕する。尤も、この方法に限定されるものではない。

[0028] 本発明の酸化物は、高い酸化物イオン伝導性を活かして、例えば固体電解質の層に接合される酸化物電極として用いることができる。図1には、本発明の酸化物からなる層と、固体電解質の層とが接合されてなる固体電解質接合体が示されている。

同図に示すとおり、固体電解質接合体10は、固体電解質からなる層（以下「固体電解質層」という。）11を備えている。固体電解質層11は、酸化物イオン伝導体からなる固体電解質であり、所定の温度以上で酸化物イオン伝導性を有する。固体電解質層11の一面には、該固体電解質層11に接して第1電極層12が接合されている。固体電解質層11と第1電極層12とは直接に接しており、両者間に他の層は介在していない。第1電極層12は本発明の酸化物からなり、酸化物イオン伝導性と電子伝導性を有する。これら固体電解質層11及び第1電極層12から固体電解質接合体10が構成されている。

[0029] 図1に示すとおり、固体電解質層11の2つの面のうち、第1電極層12が配置されている面と反対側の面に第2電極層13が配置されていてもよい。固体電解質層11、第1電極層12及び第2電極層13がこのような順序で配置されていることによりデバイス20が構成される。固体電解質層11と第2電極層13とは直接に接しており、両者間に他の層は介在していない。

[0030] 図1においては、固体電解質層11と第1電極層12とが異なるサイズで示されているが、両者の大小関係はこれに限られず、例えば固体電解質層11と第1電極層12とは同じサイズであってもよい。固体電解質層11と第2電極層13に関しても同様であり、両者は同じサイズであってもよく、あ

るいは例えば第2電極層13よりも固体電解質層11のサイズの方が大きくなっているもよい。

[0031] 固体電解質層11は、酸化物イオンがキャリアとなる導電体である。固体電解質層11を構成する固体電解質としては単結晶又は多結晶の材料が用いられる。特に、固体電解質層11を構成する材料として、ランタンの酸化物を用いると、酸化物イオン伝導性が一層高くなる点から好ましい。ランタンの酸化物としては、例えばランタン及びガリウムを含む複合酸化物や、該複合酸化物にストロンチウム、マグネシウム又はコバルトなどを添加した複合酸化物、ランタン及びモリブデンを含む複合酸化物などが挙げられる。特に、酸化物イオン伝導性が高いことから、ランタン及びケイ素の複合酸化物からなる酸化物イオン伝導性材料を用いることが好ましい。

[0032] ランタン及びケイ素の複合酸化物としては、例えばランタン及びケイ素を含むアパタイト型複合酸化物が挙げられる。アパタイト型複合酸化物としては、三価元素であるランタンと、四価元素であるケイ素と、Oとを含有し、その組成が $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{1.5x+12}$ （Xは8以上10以下の数を表す。）で表されるものが、酸化物イオン伝導性が高い点から好ましい。このアパタイト型複合酸化物を固体電解質層11として用いる場合には、固体電解質を構成する材料のc軸と、第1電極層12を構成する酸化物のc軸とが、固体電解質層11と第1電極層12との積層方向に沿って配向するように、各層を形成することが好ましい。このアパタイト型複合酸化物の最も好ましい組成は、 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ である。この複合酸化物は、例えば特開2013-51101号公報に記載の方法に従い製造することができる。

[0033] 固体電解質層11を構成する材料の別の例として、一般式： $\text{E}_{9.33+x}[\text{T}_{6.00-y}\text{M}_y]\text{O}_{26.0+z}$ で表される複合酸化物が挙げられる。この複合酸化物もアパタイト型構造を有するものである。式中のEは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr及びBaからなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素である。式中のTは、Si若しくはGe又はその両方を含む元素である。式中のMは、B、Ge、Zn、

S n、W及びM oからなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素である。

c軸配向性を高める観点から、MはB、G e及びZ nからなる群から選ばれる一種又は二種以上の元素であることが好ましい。

[0034] 式中のxは、配向度及び酸化物イオン伝導性を高める観点から、 -1.00 以上 1.00 以下であることが好ましく、 0.00 以上 0.70 以下であることが更に好ましく、 0.45 以上 0.65 以下であることが一層好ましい。

式中のyは、アパタイト型結晶格子におけるT元素位置を埋める観点から、 0.40 以上 3.00 以下であることが好ましく、 0.40 以上 2.00 以下であることが更に好ましく、 0.40 以上 1.00 以下であることが一層好ましい。

式中のzは、アパタイト型結晶格子内での電気的中性を保つという観点から、 -3.00 以上 2.00 以下であることが好ましく、 -2.00 以上 1.50 以下であることが更に好ましく、 -1.00 以上 1.00 以下であることが一層好ましい。

[0035] 前記式中、Mのモル数に対するEのモル数の比率、言い換えれば前記式における $(9.33+x)/y$ は、アパタイト型結晶格子における空間的な占有率を保つ観点から、 3.00 以上 26.0 以下であることが好ましい。

[0036] 固体電解質層11の厚みは、固体電解質接合体10の電気抵抗を効果的に低下させる観点から、 10 nm 以上 $1000\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが好ましく、 50 nm 以上 $700\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが更に好ましく、 100 nm 以上 $500\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが一層好ましい。この固体電解質層11の厚みは、例えば触針式段差計や電子顕微鏡を用いて測定することができる。

[0037] 第1電極層12は、所定の厚みを有すれば、固体電解質接合体10全体としての酸化物イオン伝導性をより高め得る。詳細には、固体電解質層11に接合している第1電極層12の積層方向に沿う厚みは 100 nm 以上であることが好ましく、 500 nm 以上であることが更に好ましく、 1000 nm 以上 30000 nm 以下であることが一層好ましい。第1電極層12の厚み

は触針式段差計や電子顕微鏡によって測定することができる。

[0038] 固体電解質層 1 1 を挟んで第 1 電極層 1 2 と反対側に形成される第 2 電極層 1 3 は、例えば第 1 電極層 1 2 を構成する酸化物と異なる酸化物から構成される。あるいは第 2 電極層 1 3 は金属電極であり得る。第 2 電極層 1 3 が金属電極である場合、該金属電極は、酸化物に比較して形成が容易であり、且つ触媒活性が高い等の利点があることから、白金族の元素を含んで構成されることが好ましい。白金族の元素としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム及びイリジウムが挙げられる。これらの元素は一種を単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。また、金属電極として、白金族の元素を含むサーメットを用いることもできる。第 2 電極層 1 3 の厚みは、上述した第 1 電極層 1 2 の厚みの範囲内とすることができる。

[0039] 図 1 に示す実施形態の固体電解質接合体 1 0 及びデバイス 2 0 は、例えば以下に述べる方法で好適に製造することができる。まず、公知の方法で固体電解質層 1 1 を製造する。製造には、例えば先に述べた特開 2 0 1 3 - 5 1 1 0 1 号公報や WO 2 0 1 6 / 1 1 1 1 1 0 に記載の方法を採用することができる。

[0040] 次いで固体電解質層 1 1 における 2 つの面のうちの一方に、第 1 電極層 1 2 を形成する。第 1 電極層 1 2 の形成には、例えば本発明の酸化物の粉末を含むスラリーを、固体電解質層 1 1 の一方の面に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を焼成する方法を採用することができる。前記のスラリーは、例えば α -テルピネオールにエチルセルロースを溶解させたバインダーに、前記酸化物の粉末を加え濃度を調整することで得られる。スラリーにおける酸化物の粉末の濃度は例えば 1 0 質量%以上 4 0 質量%以下とすることができる。このスラリーを塗布して形成される塗膜の焼成条件は、雰囲気に関しては、例えば大気等の酸素含有雰囲気や、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性雰囲気を採用することができる。焼成温度は、7 0 0 °C 以上 1 2 0 0 °C 以下であることが好ましく、8 0 0 °C 以上 1 1 0 0 °C 以下であることが更に好ましく、

900℃以上1000℃以下であることが一層好ましい。焼成時間は、1時間以上10時間以下であることが好ましく、3時間以上8時間以下であることが更に好ましく、5時間以上7時間以下であることが一層好ましい。

[0041] 第1電極層12の形成後に、あるいは第1電極層12の形成と同時に、固体電解質層11における第1電極層12の形成面と反対側の面に第2電極層13を形成することができる。第2電極層13が、第1電極層12を形成する酸化物と同種の酸化物である場合、第2電極層13の形成は、第1電極層12の形成と同様に行うことができる。第2電極層13が金属電極である場合には、該金属電極の形成に例えば白金族の金属の粒子を含むペーストを用いることができる。該ペーストを固体電解質層11の表面に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を焼成することで多孔質体からなる金属電極が形成される。焼成条件は、温度600℃以上、時間30分以上120分以下とすることができる。雰囲気は、大気等の酸素含有雰囲気とすることができる。

[0042] 以上の方法で目的とする固体電解質接合体10及びデバイス20が得られる。このようにして得られたデバイス20は、その高い酸化物イオン伝導性を利用して例えば酸素透過素子、ガスセンサ又は固体電解質形燃料電池などとして好適に用いられる。デバイス20をどのような用途に用いる場合にも、第1電極層12をカソードとして、すなわち酸素ガスの還元反応が起こる極として用いることが有利である。例えばデバイス20を酸素透過素子として使用する場合には、第2電極層13を直流電源のアノードに接続するとともに、第1電極層12を直流電源のカソードに接続して、第1電極層12と第2電極層13との間に所定の直流電圧を印加する。それによって、第1電極層12側において酸素が電子を受け取り酸化物イオンが生成する。生成した酸化物イオンは固体電解質層11中を移動して第2電極層13に達する。第2電極層13に達した酸化物イオンは電子を放出して酸素ガスとなる。このような反応によって、固体電解質層11は、第1電極層12側の雰囲気中に含まれる酸素ガスを、固体電解質層11を通じて第2電極層13側に透過させることが可能になっている。なお、必要に応じ、第1電極層12の表面

及び第2電極層13の表面の少なくとも一方に、更に白金等の導電性材料からなる集電層を形成してもよい。

実施例

[0043] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

[0044] [実施例1ないし5並びに比較例1ないし3]

立方晶ペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物である $\text{La}_{x1}\text{Sr}_{x2}\text{Co}_{x3}\text{Fe}_{x4}\text{Pt}_{x5}\text{O}_{3-\delta}$ 及び $\text{La}_{x1}\text{Ba}_{x2}\text{Co}_{x3}\text{Fe}_{x4}\text{Pt}_{x5}\text{O}_{3-\delta}$ を合成した。この酸化物は次の方法で得た。

まず、硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム又は硝酸バリウム、硝酸コバルト、硝酸鉄及び硝酸テトラアンミン白金(II)を、以下の表1に示す組成となるように秤量した。これらをDレーリング酸とともにイオン交換水に溶解させ、攪拌しながらアンモニア水を添加してpHを5.0～6.0程度に調整した。次いで約350℃で溶液を蒸発させて粉末を得た（ビルドアップ法）。得られた粉末を乳鉢で粉砕した。このようにして得られた粉末を空气中900℃で5時間仮焼成することで、目的とする酸化物の粉末を製造した。X線回折ピークから、この酸化物が、ペロブスカイト型結晶構造を有する単相であることを確認した。

[0045] [評価]

実施例1ないし3並びに比較例1及び2で得られた酸化物を用いて固体電解質接合体を製造し、該固体電解質接合体について、以下の方法で電流密度を測定した。その結果を以下の表1に示す。

また、実施例2、4及び5並びに比較例1で得られた酸化物について、以下方法で分極抵抗を測定した。その結果を以下の表2に示す。

[0046] [電流密度の測定]

α -テルピネオールにエチルセルロースを溶解させたバインダーに、実施例及び比較例で得られた酸化物の粉末を分散させて25%のペーストを調製

した。このペーストを固体電解質層 ($\text{La}_{9.33+x}[\text{Si}_{6.00-y}\text{B}_y]\text{O}_{26.0+z}$) において、 $x=0.50$ 、 $y=1.17$ 、 $z=0.16$) の各表面に塗布して塗膜を形成した。これらの塗膜を大気雰囲気下に 900°C で5時間にわたり焼成して多孔質体からなる電極を形成して固体電解質接合体を製造した。この固体電解質接合体について電流密度を測定した。

測定は 600°C で行った。大気中で固体電解質接合体の電極間に直流 0.5 V を印加し、電流密度を測定した。

[0047] [分極抵抗の測定]

α -テルピネオールにエチルセルロースを溶解させたバインダーに、実施例及び比較例で得られた酸化物の粉末を分散させて 50% のペーストを調製した。このペーストを固体電解質層 ($\text{La}_{9.33+x}[\text{Si}_{6.00-y}\text{B}_y]\text{O}_{26.0+z}$) において、 $x=0.50$ 、 $y=1.17$ 、 $z=0.16$) の各表面に塗布して塗膜を形成した。これらの塗膜を大気雰囲気下に 900°C で5時間にわたり焼成して多孔質体からなる電極を形成して固体電解質接合体を製造した。この固体電解質接合体を 700°C で30分保持した後、交流インピーダンス法によって同温度での抵抗を測定した。測定は、 10 mV の振幅で周波数 $0.1-100000\text{ Hz}$ の範囲で交流を印加して行った。測定雰囲気は大気雰囲気とした。得られた Nyquist Plot から分極抵抗を算出した。

[0048] [表1]

	$\text{La}_{x1}\text{Sr}_{x2}\text{Co}_{x3}\text{Fe}_{x4}\text{Pt}_{x5}\text{O}_{3-\delta}$					電流密度(mA/cm^2)
	X1	X2	X3	X4	X5	
実施例1	0.80	0.20	0.50	0.30	0.20	189
実施例2	0.80	0.20	0.45	0.30	0.25	237
実施例3	0.80	0.20	0.35	0.30	0.35	201
比較例1	0.80	0.20	0.70	0.30	0	165
比較例2	0.80	0.20	0.60	0.30	0.10	140

[0049]

[表2]

	A _{X1} B _{X2} Co _{X3} Fe _{X4} Pt _{X5} O _{3-δ}							分極抵抗(Ω/cm ²)
	A	X1	B	X2	X3	X4	X5	
実施例2	La	0.80	Sr	0.20	0.45	0.30	0.25	0.4746
実施例4	La	1.00	—	—	0.45	0.30	0.25	0.2839
実施例5	La	0.80	Ba	0.20	0.45	0.30	0.25	0.1556
比較例1	La	0.80	Sr	0.20	0.70	0.30	0	0.8354

[0050] 表 1 に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた酸化物から製造された固体電解質接合体は、600℃という比較的低温において比較例の固体電解質接合体に比べて電流密度が高いことが分かる。

表 2 に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた酸化物は、比較例の酸化物よりも分極抵抗が低いことが分かる。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明の酸化物によれば、該酸化物を有するガスセンサ等のデバイスの作動温度の低下及び応答速度の向上が可能となり、また該酸化物を有する燃料電池の出力特性を向上させることが可能となる。

請求の範囲

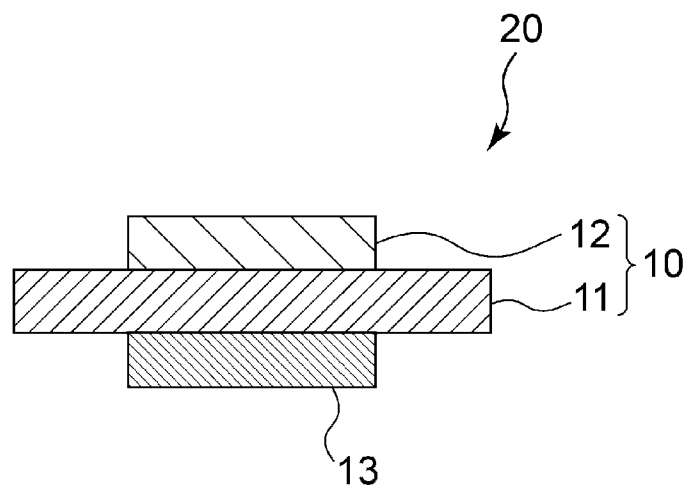
- [請求項1] 式： $A_a B_b C_c D_d O_{3-\delta}$
(式中、Aは第3族元素を表し、
Bは第2族元素を表し、
Cは第8族元素及び第9族元素から選択される元素を表し、
Dは白金族元素及び金から選択される元素を表し、
aは、0.10以上1.10以下の数を表し、
bは、0以上0.90以下の数を表し、
cは、0.40以上1.10以下の数を表し、
dは、0.15以上0.40以下の数を表し、
a + bは、0.80以上1.20以下であり、
c + dは、0.80以上1.20以下であり、
 δ は、A、B、C、D及びOの価数及び量に起因して生じる端数である。)
で表され、ペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物。
- [請求項2] 第3族元素がLaであり、
第2族元素がSr又はBaであり、
第8族元素がCoであり、
第9族元素がFeである、
請求項1に記載の酸化物。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の酸化物からなる層と、固体電解質の層とが接合されてなる固体電解質接合体。
- [請求項4] 前記固体電解質が酸化物イオン伝導体である、請求項3に記載の固体電解質接合体。
- [請求項5] 前記固体電解質がアパタイト型複合酸化物である、請求項3に記載の固体電解質接合体。
- [請求項6] 前記固体電解質が、一般式： $E_{9.33+x} [T_{6.00-y} M_y] O_{26.0+z}$
(式中のEは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、

D y、B e、M g、C a、S r 及び B a からなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素である。式中の T は、S i 若しくは G e 又はその両方を含む元素である。式中の M は、B、G e、Z n、S n、W 及び M o からなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素である。) で表され、式中の x は -1.00 以上 1.00 以下の数であり、式中の y は 0.40 以上 3.00 以下の数であり、式中の z は -3.00 以上 2.00 以下の数であり、M のモル数に対する A のモル数の比率が 3.00 以上 26.0 以下である複合酸化物を含む、請求項 3 に記載の固体電解質接合体。

[請求項7] 前記固体電解質に 0.5 V の直流電圧を印加して得られる電流密度が、大気中、 600°C において 170 mA/cm^2 以上である、請求項 3 に記載の固体電解質接合体。

[請求項8] 前記固体電解質の層における、前記酸化物の層が配置された面と反対側の面に、前記酸化物と異なる酸化物の層又は金属の層が接合されている、請求項 3 に記載の固体電解質接合体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 55/00(2006.01)i; **H01B 1/06**(2006.01)i; **H01M 4/86**(2006.01)i; **H01M 8/12**(2016.01)i; **H01M 8/1246**(2016.01)i
FI: C01G55/00; H01B1/06 A; H01M4/86 T; H01M8/12 101; H01M8/1246

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G55/00; H01B1/06; H01M8/00 - 8/2495

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-084390 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 05 April 2007 (2007-04-05) claims, paragraphs [0045], [0047], [0051]-[0052], examples 3, 4, 6	1-2
Y		3-8
Y	WO 2016/111110 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 14 July 2016 (2016-07-14) paragraphs [0019], [0042]	3-8
X	JP 2001-224963 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 21 August 2001 (2001-08-21) table 2, examples 4-6, 9-11	1
Y		3-8
A		2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2024

Date of mailing of the international search report

27 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023436

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111430734 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 17 July 2020 (2020-07-17) paragraph [0036], example 4	1
Y		3-8
A		2
A	KR 10-2023-0033475 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 March 2023 (2023-03-08) entire text	1-8
A	ZHOU, Feng et al., Pd-doped La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} perovskite oxides as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 2018, vol. 319, pp. 22-27, ISSN: 0167-2738, DOI: 10.1016/j.ssi.2018.01.044 entire text	1-8
A	PANUNZI, Anna Paola et al., Triggering electrode multi-catalytic activity for reversible symmetric solid oxide cells by Pt-doping lanthanum strontium ferrite, Chemical Engineering Journal, 28 June 2023, vol. 471, No. 144448, pp. 1-12, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/j.cej.2023.144448 entire text	1-8
A	MARASI, Martina et al., Enhancing Oxygen Reduction Activity and Structural Stability of La _{0.6} Sr _{0.4} FeO _{3-δ} by 1 mol% Pt and Ru B-Site Doping for Application in All-Perovskite IT-SOFCs, ACS Applied Energy Materials, 2022, vol. 5, pp. 2918-2928, ISSN: 2574-0962, DOI: 10.1021/acsaem.1c03613 entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023436

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-084390	A	05 April 2007	(Family: none)	
WO	2016/111110	A1	14 July 2016	US 2018/0183068 A1	
				paragraphs [0029], [0077]	
				EP 3244474 A1	
				CN 107078316 A	
				TW 201634765 A	
JP	2001-224963	A	21 August 2001	US 2001/0053467 A1	
				fig. 8, examples 4-6, 9-11	
				DE 10107331 A1	
CN	111430734	A	17 July 2020	(Family: none)	
KR	10-2023-0033475	A	08 March 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C01G 55/00(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 8/12(2016.01)i;
H01M 8/1246(2016.01)i
FI: C01G55/00; H01B1/06 A; H01M4/86 T; H01M8/12 101; H01M8/1246

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C01G55/00; H01B1/06; H01M8/00 - 8/2495

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-084390 A（トヨタ自動車株式会社）05.04.2007（2007 - 04 - 05） [特許請求の範囲]，[0045]，[0047]，[0051] - [0052]，実施例3，4，6	1-2
Y		3-8
Y	WO 2016/111110 A1（三井金属鉱業株式会社）14.07.2016（2016 - 07 - 14） [0019]，[0042]	3-8
X	JP 2001-224963 A（日産自動車株式会社）21.08.2001（2001 - 08 - 21） [表2]，実施例4 - 6，9 - 11	1
Y		3-8
A		2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14.08.2024

国際調査報告の発送日 27.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

浅野 昭 4G 5794

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CN 111430734 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 17.07.2020 (2020 - 07 - 17) [0 0 3 6] , 実施例 4	1
Y		3-8
A		2
A	KR 10-2023-0033475 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08.03.2023 (2023 - 03 - 08) 全文	1-8
A	ZHOU, Feng et al., Pd-doped La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} perovskite oxides as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 2018, Vol.319, PP.22-27, ISSN:0167-2738, DOI:10.1016/j.ssi.2018.01.044 全文	1-8
A	PANUNZI, Anna Paola et al., Triggering electrode multi-catalytic activity for reversible symmetric solid oxide cells by Pt-doping lanthanum strontium ferrite, Chemical Engineering Journal, 2023.06.28, Vol.471, No.144448, PP.1-12, ISSN:1385-8947, DOI:10.1016/j.cej.2023.144448 全文	1-8
A	MARASI, Martina et al., Enhancing Oxygen Reduction Activity and Structural Stability of La _{0.6} Sr _{0.4} FeO _{3-δ} by 1 mol% Pt and Ru B-Site Doping for Application in All-Perovskite IT-SOFCs, ACS Applied Energy Materials, 2022, Vol.5, PP.2918-2928, ISSN:2574-0962, DOI:10.1021/acsaem.1c03613 全文	1-8

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/023436

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2007-084390	A	05.04.2007	(ファミリーなし)	
WO	2016/111110	A1	14.07.2016	US 2018/0183068	A1
				[0029], [0077]	
				EP 3244474	A1
				CN 107078316	A
				TW 201634765	A
JP	2001-224963	A	21.08.2001	US 2001/0053467	A1
				FIG.8, example 4-6, 9-11	
				DE 10107331	A1
CN	111430734	A	17.07.2020	(ファミリーなし)	
KR	10-2023-0033475	A	08.03.2023	(ファミリーなし)	